

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001335626  
PUBLICATION DATE : 04-12-01

APPLICATION DATE : 26-05-00  
APPLICATION NUMBER : 2000156386

APPLICANT : TORAY IND INC;

INVENTOR : MAEDA YUHEI;

INT.CL. : C08G 63/91 C08J 5/18 D01F 6/62 // C08L 67:02

TITLE : ALIPHATIC POLYESTER RESIN AND MOLDING

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aliphatic polyester resin which has a practical sufficiently high molecular weight, high hydrolysis resistance and heat resistance at the same time, and to provide a molding such as a fiber and a film which are made of the aliphatic polyester resin.

SOLUTION: The aliphatic polyester resin is characterized by blockading a part or substantially entire of the carboxyl end group of the aliphatic polyester by an epoxy compound, a polylactic acid is used preferably as the aliphatic polyester, and it is preferable that the concentration of the carboxyl end group is 10 equivalent/103 kg or less of the aliphatic polyester.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-335626

(P2001-335626A)

(43) 公開日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	サーチコード* (参考)	
C 0 8 G 63/91	Z A B	C 0 8 G 63/91	Z A B	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D	4 J 0 2 9
D 0 1 F 6/62	3 0 5	D 0 1 F 6/62	3 0 5 Z	4 L 0 3 5
// C 0 8 L 67:02		C 0 8 L 67:02		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-156386(P2000-156386)

(22) 出願日 平成12年5月26日 (2000.5.26)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 松本 太成

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

(72) 発明者 増田 豊彦

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

(72) 発明者 前田 裕平

静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪族ポリエステル樹脂および成形品

(57) 【要約】

【課題】実用的に十分な高い分子量と高い耐加水分解性および耐熱性を兼ね備えた脂肪族ポリエステル樹脂、およびその脂肪族ポリエステル樹脂からなる繊維やフィルムなどの成形品を提供する。

【解決手段】エポキシ化合物により脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端のうち一部または実質的に全部が封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂であり、脂肪族ポリエステルとしてはポリ乳酸が好ましく用いられる。また、カルボキシル基末端濃度が10当量/脂肪族ポリエステル10<sup>3</sup>kg以下であることが好ましい態様として含まれる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ化合物により脂肪族ポリエステル  
のカルボキシル基末端のうち一部または実質的に全部  
が封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル  
樹脂。

【請求項2】 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸であるこ  
とを特徴とする請求項1記載の脂肪族ポリエステル樹  
脂。

【請求項3】 カルボキシル基末端濃度が10当量/脂  
肪族ポリエステル10<sup>3</sup>kg以下であることを特徴とす  
る請求項1または2記載の脂肪族ポリエステル樹脂。

【請求項4】 請求項1から3のいずれかに記載の脂肪  
族ポリエステル樹脂に未反応状態の付加反応型のカルボ  
キシル基末端封鎖剤を含有させたことを特徴とする脂肪  
族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1から4のいずれかに記載の脂肪  
族ポリエステル樹脂または脂肪族ポリエステル樹脂組成  
物からなる成形品。

【請求項6】 成形品が繊維またはフィルムである請求  
項5記載の成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脂肪族ポリエステ  
ル樹脂およびその成形品に関し、さらに詳細には酸末端  
が封鎖され耐加水分解性が向上された脂肪族ポリエステ  
ル樹脂およびその成形品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、プラスチック廃棄物は主に焼却や  
埋め立てにより処理されてきたが、焼却による有害副産  
物の生成・排出や埋立地の減少、さらには不法投棄によ  
る環境汚染などの問題が顕在化してきている。このよう  
なプラスチック廃棄物の処理問題について社会的に関心  
が高まるにつれて、酵素や微生物で分解される生分解性  
を有するプラスチックの研究開発が盛んに行われてお  
り、その中でも、脂肪族ポリエステルが注目されてい  
る。最近、特に積極的な研究開発が行われている生分解  
性の脂肪族ポリエステルとしては、ポリ乳酸、ポリグリ  
コール酸、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ  
(3-ヒドロキシブチレート・3-ヒドロキシバリレ  
ート)、ポリε-プロラクトン、あるいはエチレングリ  
コール、1,4-ブタンジオールなどのグリコールとコハク  
酸、アジピン酸などのカルボン酸よりなるポリエステル  
などが知られている。

【0003】しかしながら、これらの脂肪族ポリエステ  
ルは、室温や高温の水中における加水分解性が非常に高  
く、さらには空気中の水分によっても分解されうるとい  
う性質を持っている。このように容易に加水分解される  
性質により、例えば、繊維やスリットフィルムとして使  
用する場合では、染料の水分散溶液による高温での染色  
を行うと布帛の引裂強度が急激に低下してしまうことか

ら比較的低温での染色しか行うことができず濃色に染め  
ることができない、あるいは漁網などの水産資材用とし  
て水中で使用する場合にはその使用可能期間がごく短期  
間に限定されてしまう、さらには経時安定性に乏しく製  
造後長期間経た後では劣化のため当初の性能が発揮でき  
ないという問題点があった。また、繊維やフィルム関連  
で種々の乾熱加工時や高温雰囲気中での使用に際して、  
空気中の水分による加水分解が問題となる場合があっ  
た。そのため脂肪族ポリエステルは、従来から医療用途  
などごく限られた用途でしか使用できず、汎用用途への  
展開においては、これらの問題の解決が必要であった。

【0004】このような問題点を解決する手段として、  
特開平7-316273号公報には脂肪族ポリエステ  
ルの一種であるポリ乳酸のカルボキシル基末端を脂肪族ア  
ルコールとの縮合反応により末端封鎖する技術が開示さ  
れている。しかしながら、この技術は縮合反応であり、  
反応副産物を除去するためにポリ乳酸を重合する際に脂  
肪族アルコールを共存させる必要があり、そのために重  
合速度が遅く工業的な生産ができない、残存低分子量未  
反応物が多くこれらが成形時に気化するため成形品の外  
観が劣るあるいは成形品の耐熱性が低いなどの問題点  
や、さらには縮合反応により得られた末端封鎖ポリマー  
(チップ)を再溶融・成形する際に再びカルボキシル基  
末端が生成してしまい、未封鎖末端が残存するために成  
形品の耐加水分解性が依然として不十分であるという問  
題点があった。また、特開平9-21017号公報に  
は、脂肪族アルコールによるカルボキシル基末端の封鎖  
に加えて紡糸温度を低くすることにより、ポリ乳酸繊維  
のカルボキシル基末端濃度を下げる技術が開示されてい  
る。しかしながら、ポリ乳酸に代表される脂肪族ポリエ  
ステルの熔融粘度は温度依存性が比較的高いため、紡糸  
温度を下げるためにはポリマーの分子量を十分に下げる  
必要があり、汎用繊維やフィルムなどとして十分な強度  
を有するポリ乳酸繊維を得ることができないという問題  
点があった。さらに、特開平11-80522号公報に  
は、耐加水分解性向上を目的として生分解性プラスチ  
ックにカルボジイミド化合物を配合する技術が開示されて  
いる。しかしながら、該公報に開示されているモノカル  
ボジイミド化合物では耐熱性が不足しこれらがプラスチ  
ック成形時に気化するため十分な効果が得られない、成  
形品の耐熱性が低いあるいは成形品の外観が劣るなどの  
問題があった。また、同じく開示されているポリカルボ  
ジイミド化合物では、成形時にゲル化が起るために均  
質な成形品とすることが困難であるという問題があっ  
た。

【0005】以上のように、従来から脂肪族ポリエステ  
ルのカルボキシル基末端濃度を下げることで耐加水分解  
性を向上させようとする試みはなされていたものの、実  
用的に十分な高い分子量や耐熱性および耐加水分解性を  
兼ね備えた脂肪族ポリエステルからなる繊維やフィルム

などの成形品については未だ達成されていないのが実状であった。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、従来技術ではなしえなかった実用的に十分な高い分子量や耐熱性および耐加水分解性を兼ね備えた脂肪族ポリエステル樹脂、およびその脂肪族ポリエステル樹脂からなる繊維やフィルム等の成形品を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、エポキシ化合物により脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端のうち一部または実質的に全部が封鎖されていることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂であり、この脂肪族ポリエステル樹脂は繊維およびフィルム等の成形品に好適に用いられる。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】次に、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂について説明する。

【0009】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂に用いられる脂肪族ポリエステルの例としては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリ(3-ヒドロキシブチレート・3-ヒドロキシバリラート)共重合体、ポリカプロラクトン、ポリピバロラクトン、あるいはエチレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのグリコールとコハク酸、アジピン酸などのジカルボン酸よりなるポリエステルなどが挙げられる。そのなかでも、耐熱性が高く力学的特性や生分解性などの諸特性に優れることからL-乳酸および/またはD-乳酸を主成分とするポリ乳酸が好ましく用いられる。

【0010】ポリ乳酸の製造方法には、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸(ラセミ体)を原料として一旦環状2量体であるラクチドを生成せしめ、その後開環重合を行う2段階のラクチド法と、当該原料を溶媒中で直接脱水縮合を行う1段階の直接重合法が知られている。本発明においてポリ乳酸を用いる場合はいずれの製法によって得られたものであってもよいが、ラクチド法によって得られるポリマーの場合にはポリマー中に含有される環状2量体が成形時に気化して、例えば溶融紡糸時には糸斑の原因となるため、成形時あるいは溶融紡糸以前の段階でポリマー中に含有される環状2量体の含有量を0.3wt%以下とすることが望ましい。また、直接重合法の場合には環状2量体に起因する問題が実質的にないため、成形性あるいは製糸性の観点からはより好適である。本発明においてポリ乳酸を用いる場合の重量平均分子量は高いほど好ましく、通常少なくとも5万、好ましくは少なくとも8万、好ましくは10〜30万、さらに好ましくは10万〜20万である。平均分子量をかける範囲とする場合には、繊維やフィルムなどの成形品とした場合の強度物性を優れたものとすることができる。な

お、一般にポリ乳酸の平均分子量を40万以上とすることは困難である。

【0011】また、本発明において好ましく用いられるポリ乳酸は、L-乳酸、D-乳酸のほかエステル形成能を有するその他の単量体成分を共重合した共重合ポリ乳酸であってもよい。共重合可能な単量体成分としては、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸類の他、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール等の分子内に複数の水酸基を含有する化合物類またはそれらの誘導体、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸等の分子内に複数のカルボン酸基を含有する化合物類またはそれらの誘導体が挙げられる。また、ポリ乳酸の溶融粘度を低減させるため、ポリカプロラクトン、ポリ(3-ヒドロキシブチレート)、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネートのような脂肪族ポリエステルポリマーを内部可塑剤として、あるいは外部可塑剤として用いることができる。

【0012】なお、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂には、本発明の効果を損なわない範囲で脂肪族ポリエステル以外の成分を含有してもよい。例えば、可塑剤、紫外線安定化剤、着色防止剤、艶消し剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、糸摩擦低減剤、離型剤、抗酸化剤、金属イオン封鎖剤、イオン交換剤あるいは着色顔料等として無機微粒子や有機化合物を必要に応じて添加してもよい。着色顔料としてはカーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、酸化鉄などの無機顔料の他、シアニン系、スチレン系、フタロシアニン系、アントラキノン系、ペリノン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、キノクリドン系、チオインディゴ系などの有機顔料等を使用することができる。同様に、炭酸カルシウムやシリカ、チタニウム、クレイ、タルク、カオリン、ジルコニウム酸などの各種無機粒子や架橋高分子粒子、各種金属粒子などの粒子類などの改質剤も使用することができる。さらに、ワックス類、シリコーンオイル、各種界面活性剤、各種フッ素樹脂類、ポリフェニレンスルフィド類、ポリアミド類、エチレン・アクリレート共重合体、メチルメタクリレート重合体等のポリアクリレート類、各種ゴム類、アイオノマー類、ポリウレタン類およびその他熱可塑性エラストマー類などのポリマーなどを少量含有することができる。

【0013】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂に用いる末端封鎖剤は、エポキシ化合物である。

【0014】本発明に末端封鎖剤として用いることので

きるエポキシ化合物の例としては、例えば、N-グリシジルフタルイミド、N-グリシジル-4-メチルフタルイミド、N-グリシジル-4, 5-ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-3-メチルフタルイミド、N-グリシジル-3, 6-ジメチルフタルイミド、N-グリシジル-4-エトキシフタルイミド、N-グリシジル-4-クロルフタルイミド、N-グリシジル-4, 5-ジクロルフタルイミド、N-グリシジル-3, 4, 5, 6-テトラブROMフタルイミド、N-グリシジル-4-n-ブチル-5-ブROMフタルイミド、N-グリシジルサクシンイミド、N-グリシジルヘキサヒドロフタルイミド、N-グリシジル-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタルイミド、N-グリシジルマレインイミド、N-グリシジル- $\alpha$ ,  $\beta$ -ジメチルサクシンイミド、N-グリシジル- $\alpha$ -エチルサクシンイミド、N-グリシジル- $\alpha$ -プロピルサクシンイミド、N-グリシジルベンズアミド、N-グリシジル-p-メチルベンズアミド、N-グリシジлнаフトアミド、N-グリシジルステラミド、N-メチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-エチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-フェニル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-ナフチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、N-トリル-3-メチル-4, 5-エポキシシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸イミド、オルソフェニルフェニルグリシジルエーテル、2-メチルオクチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、3-(2-キセニルオキシ)-1, 2-エポキシプロパン、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、シクロヘキシルグリシジルエーテル、 $\alpha$ -クレシルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、メタクリル酸グリシジルエーテル、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、オクチレンオキサイド、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルなどが挙げられ、さらには、テレフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジメチルジグリシジルエステル、フェニレンジグリシジルエーテル、エチレンジグリシジルエーテル、トリメレンジグリシジルエーテル、テトラメレンジグリシジルエーテル、ヘキサメレンジグリシジルエーテルなどが挙げられる。また、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化鯨油などのエポキシ変性脂肪酸グリセリドなども挙げられる。これらのエポキシ化合物の中から1種または2種以上の化合物を任意に選択して脂肪族ポリエステルのカ

ルボキシル末端を封鎖すればよいが、反応性の点でエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、オルソフェニルフェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、N-グリシジルフタルイミド、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルなどが好ましい。

【0015】また、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂には、エポキシ化合物以外の付加反応型のカルボキシル基末端封鎖剤、例えば、カルボジイミド化合物やオキサゾリン化合物、オキサジン化合物などを併用することができる。

【0016】エポキシ化合物によりカルボキシル基末端を封鎖する方法としては、脂肪族ポリエステルの熔融状態でエポキシ化合物をカルボキシル基末端封鎖剤として適量反応させることで得ることができるが、脂肪族ポリエステルの高重合度化、残存低分子量物の抑制などの観点から、ポリマーの重合反応終了後にエポキシ化合物を添加・反応させることが好ましい。上述したエポキシ化合物と脂肪族ポリエステルとの混合・反応としては、例えば、重縮合反応終了直後の熔融状態の脂肪族ポリエステルにエポキシ化合物を添加し攪拌・反応させる方法、脂肪族ポリエステルのチップにエポキシ化合物を添加・混合した後に反応缶あるいはエクストルーダなどで混練・反応させる方法、エクストルーダで脂肪族ポリエステルに液状のエポキシ化合物を連続的に添加し、混練・反応させる方法、エポキシ化合物を高濃度含有させた脂肪族ポリエステルのマスターチップと脂肪族ポリエステルのホモチップとを混合したブレンドチップをエクストルーダなどで混練・反応させる方法などにより行うことができる。

【0017】エポキシ化合物とカルボキシル基の反応は付加反応であることから、例えば、アルコールとカルボキシル基の脱水縮合反応による末端封鎖のように余分な副生成物を反応系外に排出する必要がない。そのため、例えば上述したように脂肪族ポリエステルの熔融成形時にエポキシ化合物を添加・混合・反応させることにより、最適な条件でのポリマー重合と成形時のカルボキシル基末端生成の抑制による十分な末端封鎖を両立することができ、実用的に十分な高い分子量や耐熱性および耐加水分解性を兼ね備えた、従来にない脂肪族ポリエステル樹脂や繊維およびフィルム等の成形物を得ることが可能である。

【0018】本発明の脂肪族ポリエステルでは、用途に応じて適度にカルボキシル末端基の封鎖を行えばよいが、具体的なカルボキシル基末端封鎖の程度としては脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端の濃度が10当量/10<sup>3</sup>kg以下であることが耐加水分解性の点から好ましく、6当量/10<sup>3</sup>kg以下であることがさらに

好ましい。ここでカルボキシル基末端の濃度とは実施例中に記載の方法によって測定した値を指す。カルボキシル基末端はすべてが封鎖されていてもよい。

【0019】また、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂に持続性のある耐加水分解性を付与する観点から、未反応のエポキシ化合物や、カルボジイミド化合物、オキサゾリン化合物、オキサジン化合物などの付加反応型のカルボキシル基末端封鎖剤を含有させることが好ましい。そのためには、脂肪族ポリエステル樹脂の押出し成形時に、原料となる脂肪族ポリエステルのカルボキシル基末端を封鎖するために必要とする以上のエポキシ化合物をカルボキシル基末端封鎖剤として添加し、混練・反応させることが工業的に有利である。未反応で含有させるカルボキシル基末端封鎖剤としては、脂肪族ポリエステル中における安定性や耐熱性の観点からフェニルグリシジルエーテル、オルソフェニルフェニルグリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、N-グリシジルフタルイミド、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA-ジグリシジルエーテルなどが好ましい。また、未反応末端封鎖剤の含有量としては、成形品の耐熱性や外観、あるいは繊維やフィルムとして用いる場合に実用的な機械的強度とする観点から、成形品中の割合として5.0重量%以下含有することが好ましく、2.0重量%以下含有することがさらに好ましい。

【0020】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、溶融・溶液状態から繊維・フィルム、シート、また各種成形品に成形加工することが可能であり、実用的に十分な高い分子量や耐熱性および耐加水分解性を兼ね備えていることで、従来以上に広い分野での利用が可能である。例えば、繊維分野では衣料用途、釣り糸、漁網、海苔網、植生保護用不織布、土木用ネット、土嚢、育苗用ポット、農業用資材、水切り袋など、フィルムやシートでは包装用フィルム、農園芸用フィルム、ショッピングバック、ゴミ袋、堆肥袋など、その他の成形品では飲料や化粧品ボトル、ディスプレイカップ、トレイ、ナイフ、フォーク、スプーンなどの容器・食器類、植木鉢、育苗床などが挙げらる。

【0021】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、上述した形態のなかでも体積比表面積が大きく実用に共されたとき十分な耐加水分解性が求められる繊維およびフィルム分野において特に有効である。本発明の脂肪族ポリエステル樹脂を、例えば、繊維として使用する場合では、染料の水分散溶液による高温での染色が可能となり布帛の引裂強度を損なうことなく濃色あるいは鮮明な色合いに染めることができる。また、漁網などの水産資材用として水中で使用する場合にはカルボキシル基末端の封鎖を適度に行うことによりその使用期間中は実用的に必要な十分な強度が発揮される繊維を得ることができる。さ

らには経時安定性に富んでおり製造後長期間経た後も劣化することなく当初の性能を発揮する繊維を得ることができる。また、繊維やフィルム関連で種々の乾熱加工時や高温雰囲気中での使用においても、安定した強度物性や耐久性を発揮する繊維やフィルムを得ることができる。

【0022】なお、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂から成る繊維としては、マルチフィラメント、モノフィラメント、ステープルファイバー、トウ、スパンボンドなどとして用いることができる。特にマルチフィラメントとして用いる場合は、実用的な観点から強度が3.0cN/dtex以上、さらには4.0cN/dtex以上であることが好ましい。また、毛羽や糸切れの少ない工業的な製糸工程により糸を得るという観点から、9.0cN/dtex以下が好ましい。

【0023】また、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂から成る繊維の単繊維繊維度は使用形態や、機械的強度、生分解速度などの要求特性に応じて選択すればよいが、通常0.5dtex以上、11111dtex以下である。また、マルチフィラメントとしての総繊維度では5dtex以上、11111dtex以下とすることが好ましい。さらに、断面形状は、丸、扁平、中空、Y型、T型、多角形など任意であるが、製糸性の観点から丸断面が好ましい。

【0024】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂から成るフィルムの厚さは特に制限はなく、用途に応じて要求される性能、例えば、機械的強度、生分解速度、価格などにより適宜な厚さにすればよいが、通常5μm以上、1mm以下であり、特に10μm以上、200μm以下の範囲が好んで選択される。また、実用的な観点から、縦方向と横方向の引張弾性率（ヤング率）の平均値が、1GPa以上、さらには、2GPa以上であることが好ましく、縦方向と横方向の引張強度の平均値が50MPa以上、さらには100MPa以上であることが好ましい。また、製膜時のフィルム破れを抑制し工業的に生産する観点からは、引張弾性率の平均値が10GPa以下、引張強度の平均値が1GPa以下であることが好ましい。

【0025】さらに、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂から成るフィルムは、印刷性、ラミネート適性、コーティング適性などを向上させる目的で各種の表面処理を施しても良い。表面処理の方法としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、酸処理などが挙げられ、いずれの方法をも用いることができ、連続処理が可能であり、既存の製膜設備への装置設置が容易な点や処理の簡便さからコロナ放電処理が最も好ましいものとして例示できる。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。なお、実施例中の物性は次の方法で測定した値であ

る。

【0027】カルボキシル基末端濃度(当量/10<sup>3</sup>kg)：精秤した試料をo-クレゾール(水分5%)調整液に溶解し、この溶液にジクロロメタンを適量添加の後、0.02規定のKOHメタノール溶液にて滴定することにより測定した。

【0028】溶液比粘度(以下、 $\eta_r$ と示す。)：オルソクロロフェノール100mlに対し重合体の試料3gを溶解した溶液を25℃としてオストワルド式粘度計にて測定した。

【0029】粘度保持率(%)：熱水処理後試料の溶液比粘度の、熱水処理前の溶液比粘度に対する割合として算出した。

【0030】糸強度(cN/dtex)：(株)オリエンテック社製“テンシロン”引張試験機を用い、試料長25cm、引張速度30cm/分の条件で測定した。

【0031】フィルム強度(MPa)：(株)東洋精機社製“テンシロンII型機”引張試験機を用い、JIS K7127に基づき、引張り速度を100mm/分として測定した。

【0032】強度保持率(%)：熱水処理後試料の強度の、熱水処理前の強度に対する割合として算出した。

【0033】また、耐加水分解性の加速試験として、チップ、および糸やフィルムなどのサンプル30gと水300mlを密閉可能な容器に入れた後、容器内の水温が130℃となるように加熱して所定の時間保持した後に冷却・水洗を行って熱水処理後の試料を作製し、これを評価した。

【0034】(実施例1) L-ラクチドに対しオクチル酸錫を150ppm混合し、攪拌装置付きの反応容器中で窒素雰囲気中192℃で10分間重合し、さらに2軸混練押出し機にてチップ化後、215℃の窒素雰囲気中で固相重合して、融点176℃のポリL-乳酸(以下、PLLAという。)チップを得た。さらに、このPLLAチップを100℃で12時間減圧乾燥した後、PLLA：p-トープチルフェニルグリシジルエーテル=99.32：0.68(重量部)となるように加熱溶融したp-トープチルフェニルグリシジルエーテル(ナガセ化成社製品“デナコールEX-146”(登録商標)以下、BPGという)を計量して連続的にPLLAチップに添加しながらシリンダー温度220℃の2軸混練押出し機に供することで両者を反応させ、 $\eta_r$ が8.98のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。評価結果を表1に示す。

【0035】(実施例2) グリコール酸71%水溶液を攪拌装置付きの反応容器中、減圧下において180℃で4時間濃縮、脱水し結晶性の低重合体を得た。さらにこの低重合体を180℃で5時間減圧乾燥した後、300℃の窒素雰囲気中で熱分解させて粗グリコリドを得、この粗グリコリドを原料として酢酸エチル溶液からの再結

晶法により精製して精製グリコリドとした。この精製グリコリドにオクチル酸錫100ppmとラウリルアルコール100ppmを混合し、攪拌装置付きの反応容器で窒素雰囲気中180℃で3時間開環重合を行い2軸混練押出し機にてチップ化して、融点224℃のポリグリコール酸(以下、PGAという。)チップを得た。さらにこのPGAチップを130℃で12時間減圧乾燥した後、PGA：BPG=98.20：1.80(重量部)となるように加熱溶融した液状のTICを連続的にPGAチップに添加しながらシリンダー温度270℃の2軸混練押出し機に供することで両者を反応させ、 $\eta_r$ が1.40(トリクロロフェノール/フェノール=7/10溶液を用い、濃度0.5g/100ml、30℃にて測定)のカルボキシル末端が封鎖されたPGAチップを得た。評価結果を表1に示す。

【0036】(実施例3) DL-ラクチドを混合した後に重合して融点155℃のD体共重合率5mol%ポリL-乳酸共重合体を得て、さらにポリL-乳酸共重合体：BPG=98.75：1.25(重量部)となるように計量したことを以外は実施例1と同様にして $\eta_r$ が7.50のカルボキシル末端が封鎖されたポリL-乳酸共重合体(以下、P(L/D)LAという。)チップを得た。評価結果を表1に示す。

【0037】(実施例4) PLLA：BPG=99.00：1.00(重量部)となるように計量した以外は実施例1と同様にして $\eta_r$ が8.65のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。評価結果を表1に示す。

【0038】(実施例5) PLLA：BPG=97.70：2.30(重量部)となるように計量した以外は実施例1と同様にして $\eta_r$ が8.60のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。評価結果を表1に示す。

【0039】(実施例6) 末端封鎖剤としてフェニルグリシジルエーテル(ナガセ化成社製品“デナコールEX-141”(登録商標)以下、PGEという)を使用し、PLLA：PGE=99.58：0.42(重量部)となるように加熱溶融したPGEを計量して連続的にPLLAチップに添加しながらシリンダー温度220℃の2軸混練押出し機に供することで両者を反応させ、 $\eta_r$ が9.12のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。評価結果を表1に示す。

【0040】(実施例7) 末端封鎖剤としてN-グリシジルフタルイミド(ナガセ化成社製品“デナコールEX-731”(登録商標)以下、GPIという)を使用し、PLLA：GPI=99.39：0.61(重量部)となるように加熱溶融したGPIを計量して連続的にPLLAチップに添加しながらシリンダー温度220℃の2軸混練押出し機に供することで両者を反応させ、 $\eta_r$ が9.13のカルボキシル末端が封鎖されたPLLA

Aチップを得た。評価結果を表1に示す。

【0041】(比較例1) PLLAチップに末端封鎖剤を添加することなく再びシリンダー温度220℃の2軸混練押出し機に供したこと以外は実施例1と同様にして $\eta_{sp}/c$ が9.12のカルボキシル末端が未封鎖のPLLAチップを得た。評価結果を表1に示す。

【0042】(比較例2) L-ラクチド：1-デカノール(以下、DecOHという。)=99.69:0.31(重量部)の混合物にオクチル酸鉛を150ppmを添加した混合物のトルエン溶液を攪拌装置付きの反応容器中で2時間減圧乾燥した後、窒素雰囲気中192℃で10分間重合し、さらに2軸混練押出し機にてチップ化後、140℃の窒素雰囲気中で固相重合して、融点172℃、重量平均分子量9.6万のPLLAチップを得た。さらに、このPLLAチップを100℃で12時間

表1

ポリマー	末端封鎖剤	末端封鎖剤添加量 (wt %)	重合時末端濃度 (eq/10 <sup>3</sup> kg)	重合処理前 溶液比粘度	1 h 熱水処理後 溶液比粘度/粘度保持率 (%)	2 h 熱水処理後 溶液比粘度/粘度保持率 (%)	
実施例1	PLLA	BPG	0.68	12	8.98	8.35/93.0	6.39/60.0
実施例2	PGA	BPG	1.80	4 <sup>*</sup>	1.40	0.75/53.6	—(溶解)/—(溶解)
実施例3	P(L/D)LA	BPG	1.25	4	7.50	6.45/86.0	4.19/55.9
実施例4	PLLA	BPG	1.00	9	8.65	8.15/94.2	6.38/73.8
実施例5	PLLA	BPG	2.30	2	9.60	8.82/96.7	7.92/82.1
実施例6	PLLA	PGE	0.42	13	9.12	8.38/91.9	5.57/61.1
実施例7	PLLA	GPI	0.61	11	9.19	8.51/94.3	6.92/64.8
比較例1	PLLA	なし	0.08	33	9.12	8.97/43.5	0.98/10.6
比較例2	PLLA	DecOH	0.31 <sup>**</sup>	18	7.49	5.56/71.7	1.23/13.4
比較例3	PGA	なし	9.00	51 <sup>**</sup>	1.41	—(溶解)/—(溶解)	—(溶解)/—(溶解)

\*1 ポリマー重合時に末端封鎖剤を添加

\*2 ヘキサフルオロイソプロパノール溶液にて測定

(実施例8) 実施例4のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを100℃で12時間減圧乾燥した後、環状3列配孔で0.6φの吐出孔を96個持つ口金を用い、エクストルーダー型の熔融紡糸機にて紡糸温度220℃の条件にて熔融紡糸し、口金から紡出直後長さ300mm、温度260℃の加熱筒内の雰囲気を通して後、環状チムニーを通過させて風速20m/分のチムニー風により冷却し油剤を付与した後、1000m/分の速度で引取ることにより未延伸糸を一旦巻き取った。この未延伸糸を1段目延伸温度80℃、2段目延伸温度140℃、総延伸倍率5.5倍にて2段延伸し、引き続いて温度145℃において熱固定、0.5%の弛緩処理を施した後320m/分にて延伸糸を引き取った。このようにして556dtex/96fil、強度5.10cN/dtex、伸度28%のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAからなる繊維を得た。評価結果を表2に示す。(実施例9) 比較例1のカルボキシル末端が未封

鎖乾燥した後、末端封鎖剤を添加することなく再びシリンダー温度220℃の2軸混練押出し機に供して $\eta_{sp}/c$ が7.48のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを得た。評価結果を表1に示す。

【0043】(比較例3) PGAチップに末端封鎖剤を添加することなく再びシリンダー温度270℃の2軸混練押出し機に供したこと以外は実施例2と同様にして $\eta_{sp}/c$ が1.41(トリクロロフェノール/フェノール=7/10溶液を用い、濃度0.5g/100ml、30℃にて測定)のカルボキシル末端が未封鎖のPGAチップを得た。

【0044】評価結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

鎖のPLLAチップを用い、PLLA:BPG=98.32:1.68(重量部)となるように100℃に加熱・溶解したBPGを計量して連続的にPLLAチップに添加しながらエクストルーダー型の熔融紡糸機へ供して両者を反応させながら熔融紡糸した以外は実施例8と同様にして556dtex/96fil、強度5.18cN/dtex、伸度30%のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAからなる繊維を得た。評価結果を表2に示す。

【0046】(比較例4) 比較例1のカルボキシル末端が未封鎖のPLLAチップを熔融紡糸した以外は実施例8と同様にして556dtex/96fil、強度5.11cN/dtex、伸度28%のカルボキシル末端が未封鎖のPLLAからなる繊維を得た。評価結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

表2

ポリマー	末端封鎖剤	末端封鎖剤 添加量 (wt %)	カルボキシル基 末端濃度 (eq/10 <sup>3</sup> kg)	熱水処理前 粘度 (cN/dex)	1 h 熱水処理後 粘度 / 粘度保持率 (cN/dex) (%)
実施例8 PLLA	BPG	1.00	14	5.10	4.58/89.8
実施例9 PLLA	BPG	1.68 <sup>*)</sup>	2	5.18	4.97/95.9
比較例4 PLLA	なし	0.00	45	5.11	1.83/35.8

\*3 ポリマー溶解時、末端封鎖剤を添加

(実施例10) 実施例4のカルボキシル末端が封鎖されたPLLAチップを100℃で12時間減圧乾燥した後、210℃においてTダイが装着された押出し機を用いて熔融、押出しし、キャストロールにて急冷して厚さ0.4mmの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを70℃に加熱した後、長さ方向にロール法によって1.2倍延伸した後、80℃に加熱してテンターを用いて2倍延伸を行い、引き続き緊張下で140℃において2分間熱処理し、常温の空気を用いて冷却して、平均厚み0.2mm、縦横方向の平均引張り強度が106MPaのカルボキシル末端が封鎖されたPLLA

からなる2軸延伸フィルムを得た。評価結果を表3に示す。

【0048】(比較例5) 比較例1のカルボキシル末端が未封鎖のPLLAチップを用いた以外は実施例10と同様にして、平均厚み0.2mm、縦横方向の平均引張り強度が104MPaのカルボキシル末端が未封鎖のPLLAからなる2軸延伸フィルムを得た。評価結果を表3に示す。

【0049】

【表3】

表3

ポリマー	末端封鎖剤	末端封鎖剤 添加量 (wt %)	カルボキシル基 末端濃度 (eq/10 <sup>3</sup> kg)	熱水処理前 粘度 (MPa)	1 h 熱水処理後 粘度 / 粘度保持率 (MPa) (%)
実施例10 PLLA	BPG	1.00	13	106	98/92.5
比較例5 PLLA	なし	0.00	41	104	42/40.4

【0050】

【発明の効果】本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、従来技術では不可能だった実用的に十分な高い分子量と高い耐加水分解性および耐熱性を兼ね備えており、特に繊維やフィルム分野において従来以上に幅広い利用が可能である。

【0051】さらに、本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、従来のプラスチックに対して自然環境中での生分解性が高く、使用後は自然環境中で比較的容易に分解されるという利点を有する。本発明の脂肪族ポリエステル樹脂は、産業界およびプラスチック廃棄物に係る環境問題の解決に寄与するところが非常に大きい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA42 AF14 AF52 BA01 BB06  
BC01  
4J029 AA03 AB02 AC01 AC02 AE03  
BA03 BA05 EA03 EA05 EG03  
EG09 JB242  
4L035 BB31 BB52 BB56 BB89 BB91  
EE08 EE20